

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342014  
(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl. C01B 31/02  
B82B 1/00  
B82B 3/00  
C01G 49/10  
C23C 16/26

(21)Application number : 2001-096982 (71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD  
(22)Date of filing : 29.03.2001 (72)Inventor : NISHINO HITOSHI  
NAKAOKA HARUYUKI  
NISHIDA RYOICHI  
MATSUI TAKEO

(30)Priority  
Priority number : 2000098935 Priority date : 31.03.2000 Priority country : JP

## (54) METHOD OF PREPARING NANO-SCALE ACICULAR MATERIALS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of preparing nano-scale acicular material having high linearity.

SOLUTION: This method comprises the steps of depositing carbon onto the periphery of a ferrous acicular body having nano-scale size, obtaining a double structure nano-scale needle-like material comprising a core of a ferrous acicular body and a tubular wall of carbon formed around the core, removing the ferrous acicular body of the core from the double structure nano-scale acicular material by either heating at a temperature above the melting point of the ferrous acicular body, heating in the existence of halogen, or treating with acid, as occasion demands, and obtaining a linear nano-scale, hollow carbon material such as carbon nano-tube.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance characterized by obtaining the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance which consists of a tube-like wall which consists of carbon material formed in the periphery of the core part which consists of an iron system style by making carbon deposit on the periphery of the iron system style which has the path of a nano-scale, and this core part.

[Claim 2] the manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance according to claim 1 which be what be obtain by heat the iron system raw material chose from the group which the iron system style which have the path of the above-mentioned nano-scale become from the mixture of the (I) iron compound and the (II) iron compound which will be in a gas condition under the temperature of about 300-1000 degrees C, and other transition metals compounds under existence of the additive which change this iron system raw material into an iron system style.

[Claim 3] The manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance according to claim 2 which is at least one sort chosen from the group which an iron compound becomes from halogenation iron, an iron complex, perchloric acid iron, an iron sulfide, cementite, iron silicide, nitriding iron, selenium-ized iron, Lynn-ized iron, and HI-ized iron, and is at least one sort chosen from the halogenide of the transition metals chosen from the group which other transition-metals compounds become from cobalt, nickel, and chromium.

[Claim 4] The manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance according to claim 2 or 3 which is at least one sort chosen from the group which an additive becomes from the (a) fluorine and a carbon content compound, (b) hydrogen, and (c) halogenation salt.

[Claim 5] The manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance according to claim 1 to 4 which performs deposition of the carbon to the periphery of an iron system style by heating a carbon content compound under existence of this iron system style.

[Claim 6] The quality of a dual structure nano-scale needlelike substance which consists of a tube-like wall which consists of carbon material formed in the periphery of the core part which consists of an iron system style, and this core part [ whether it heats to the temperature more than the melting point of the iron system style of a core part, and ] Or the manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance according to claim 1 to 5 which has further the process which removes the iron system style of a core part and obtains nano-scale straight-line-like hollow carbon material by heating under existence of a halogen or carrying out acid treatment.

[Claim 7] The needlelike substance for manufacture of the nano-scale straight-line-like hollow carbon material which a diameter becomes from the iron system style which has the path of the nano-scale which is about 1-1000nm.

[Claim 8] (1) The iron system raw material chosen from the group which consists of mixture of the (I) iron compound and the (II) iron compound which will be in a gas condition under the temperature of about 300-1000 degrees C, and other transition-metals compounds By heating the iron system style and fluororesin which were obtained at the process which obtains the iron system style which has the path of a nano-scale by heating at 400-500 degrees C under existence of a fluororesin, and the (2) above-mentioned processes (1) at 510-550 degrees C The manufacture approach of the nano-scale straight-line-like hollow carbon material which includes the process which heats the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained at the process which is made to deposit carbon on the periphery of an iron system style, and obtains the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance, and the (3) above-mentioned processes (2) at the temperature of 560 degrees C or more.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the quality of a needlelike substance which has the path of a nano-scale excellent in linearity.

[0002] This invention relates to the manufacture approach of quality of a needlelike substance like nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with the high linearity which consists of a tube-like wall which consists of carbon material formed in the periphery of the core part which consists of an iron system style, and this core part in more detail, and a carbon nanotube with the high linearity which comes to remove an iron system style from this quality of a dual structure nano-scale needlelike substance.

[0003]

[Description of the Prior Art] As pillar-shaped hollow carbon of the nano-scale known conventionally, a carbon nanotube is mentioned as a representative. On the occasion of mass production method of this carbon nanotube, the carbon material vapor growth using a metal catalyst is taken, and the carbon material which carries out vapor growth in this case is formed after the pyrolysis using the principle by which carbon accumulates and grows on the catalyst.

[0004] Therefore, in order that the carbon nanotube obtained might grow considering a catalyst as an endpoint, manufacture of a carbon nanotube with high linearity, path control, etc. were difficult, and the thing with high linearity especially with a large

field of the invention was difficult to mass-produce. That is, in the industrial process by the carbon material vapor growth using the above-mentioned metal catalyst, since the carbon nanotube obtained was difficult to grow up linearly with advance of a reaction, many things of the gestalt to which the generated carbon nanotube became entangled mutually were obtained.

[0005] Moreover, the carbon nanotube complex with which the space section in a carbon nanotube was filled up with the metal is supposed that different quantum effectiveness from the carbon nanotube which consists only of conventional carbon, an electric conduction property, magnetic properties, etc. are demonstrated, and application in many fields is expected. Some reports are made as an approach of obtaining such a metal endocyst carbon nanotube.

[0006] For example, arc discharge was made to perform between the carbon electrodes which elaborated on the metal catalyst and were crowded, and the method of isolating a carbon nanotube from the soot to generate has been performed from the former. According to this approach, it is known that the carbon nanotube with which a metal exists at the tip of a tube instead of a building envelope will be generated partially. The carbon complex with which such a metal exists at a tip is [only being observed by the electron microscope, and] as a by-product at the time of carbon nanotube manufacture, and cannot be said to be a practical manufacturing method.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the needlelike quality of a nano-scale needlelike substance with high linearity.

[0008] Especially this invention has a metal in offering the approach of manufacturing industrially advantageously quality of a nano-scale needlelike substance like nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube with high endocyst thru/or quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with the high linearity with which it fills up, and linearity, at the space section of nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with high linearity generated by manufacturing previously the iron system style used as a core part, and adopting the new technique of making carbon deposit on the surroundings of it, as a result of advancing research in view of the above present condition.

[0010] Furthermore, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with the high linearity from which this invention persons were obtained in this way,

Namely, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with the high linearity which consists of a tube-like wall which consists of carbon material formed in the periphery of the core part which consists of an iron system style, and this core part By heating more than the melting point of the iron system style of a core part, or heating under existence of a halogen, the iron system style of a core part could be removed alternatively, and it found out that nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube with high linearity, was obtained similarly.

[0011] Based on these new knowledge, this invention adds examination further and is completed. That is, this invention offers the following manufacture approach.

[0012] 1. Manufacture approach of quality of nano-scale needlelike substance characterized by obtaining quality of dual structure nano-scale needlelike substance which consists of tube-like wall which consists of carbon material formed in periphery of core part which consists of iron system style by making carbon deposit on periphery of iron system style which has path of nano-scale, and this core part.

[0013] 2. Manufacture approach of quality given in above-mentioned term 1 which is what is obtain by heat iron system raw material chose from group which iron system style which has path of above-mentioned nano-scale becomes from mixture of (I) iron compound and (II) iron compound which will be in gas condition under temperature of about 300-1000 degrees C, and other transition metals compounds under existence of additive which changes this iron system raw material into iron system style of nano-scale needlelike substance.

[0014] 3. Manufacture approach of quality of nano-scale needlelike substance given in above-mentioned term 2 which is at least one sort chosen from group which iron compound becomes from halogenation iron, iron complex, perchloric acid iron, iron sulfide, cementite, iron silicide, nitriding iron, selenium-ized iron, Lynn-ized iron, and HI-ized iron, and is at least one sort chosen from halogenide of transition metals chosen from group which other transition-metals compounds become from cobalt, nickel, and chromium.

[0015] 4. Manufacture approach of above-mentioned term 2 which is at least one sort chosen from group which additive becomes from (a) fluorine and carbon content compound, (b) hydrogen, and (c) halogenation salt, or quality of nano-scale needlelike substance given in 3.

[0016] 5. Manufacture approach of quality of nano-scale needlelike substance given in either of above-mentioned terms 1-4 which performs deposition of carbon to periphery of iron system style by heating carbon content compound under existence of this iron system style.

[0017] 6. Quality of Dual Structure Nano-scale Needlelike Substance Which Consists of

a Tube-like Wall Which Consists of Carbon Material Formed in Periphery of Core Part Which Consists of an Iron System Style, and this Core Part [ whether it heats to the temperature more than the melting point of the iron system style of a core part, and ] Or the manufacture approach of the quality of a nano-scale needlelike substance given in either of the above-mentioned terms 1-5 which has further the process which removes the iron system style of a core part and obtains nano-scale straight-line-like hollow carbon material by heating under existence of a halogen or carrying out acid treatment.

[0018] 7. Needlelike substance for manufacture of nano-scale straight-line-like hollow carbon material which diameter becomes from iron system style which has path of nano-scale which is about 1-1000nm.

[0019] 8.(1) The iron system raw material chosen from the group which consists of mixture of the (I) iron compound and the (II) iron compound which will be in a gas condition under the temperature of about 300-1000 degrees C, and other transition-metals compounds By heating the iron system style and fluororesin which were obtained at the process which obtains the iron system style which has the path of a nano-scale by heating at 400-500 degrees C under existence of a fluororesin, and the (2) above-mentioned processes (1) at 510-550 degrees C The manufacture approach of the nano-scale straight-line-like hollow carbon material which includes the process which heats the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained at the process which is made to deposit carbon on the periphery of an iron system style, and obtains the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance, and the (3) above-mentioned processes (2) at the temperature of 560 degrees C or more.

[0020] In short, this invention the iron system raw material chosen from the group which consists of mixture of (1) 300 - (I) iron compound and (II) iron compound, and other transition-metals compounds [ which will be in a gas condition under the temperature of about 1000 degrees C ] By making carbon deposit on the periphery of the process and (2) this iron system style which make the iron system style which has the path of a nano-scale by heating this iron system raw material under existence of the additive changed into an iron system style generate The process which obtains the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with the high linearity which consists of a tube-like wall which consists of carbon material formed in the periphery of the core part which consists of an iron system style, and this core part, And [ whether the quality of the (3) above-mentioned dual structure nano-scale needlelike substance is heated more than the melting point of the iron system style of a core part or it heats under existence of a halogen if needed, and ] Or by carrying out acid treatment, the iron system style of a core part is removed, the process which

obtains nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube, is adopted, and the quality of a nano-scale needlelike substance is manufactured.

[0021]

[Embodiment of the Invention] In this invention, by making carbon deposit on the periphery of the iron system style which has the path of a nano-scale first, a periphery is carbon material and the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance whose inner layer is the above-mentioned iron system style is obtained.

[0022] This quality of a dual structure nano-scale needlelike substance has the dual structure which consists of the tube-like wall thru/or the periphery section which consists of carbon material formed in the periphery of the core part to which endocyst is carried out and an iron system style becomes [ restoration thru/or ] the space section of nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube, from an iron system style, and this core part.

[0023] The iron system style which has the path of the iron system style above-mentioned nano-scale For example, the mixture of the (I) iron compound or the (II) iron compound which will be in a gas condition at the temperature of about 300 degrees C - about 1000 degrees C, and other transition-metals compounds It can be made to generate by heating this iron system raw material under existence of the additive which may grow up (the following and these (I) and (II) being named generically and it being called an "iron system raw material") into an iron system style.

[0024] That is, if the iron system raw material in a gas condition is heated under existence of the above-mentioned additive according to this gaseous phase reaction, an iron system metal etc. will serve as a nano-scale needlelike substance with high linearity thru/or a nano-scale whisker (namely, iron system style used by this invention).

[0025] The components which constitute this iron system style are the oxide of the mixture of halogenation iron, such as an alloy of iron, iron, and other transition metals (Co, nickel, Cr, etc.), and iron fluoride, an iron oxide, iron, and these transition metals, halogenides, or such mixture.

[0026] As an iron system raw material for manufacturing the above-mentioned iron system style, about 1000 degrees C or less of 300-1000 degrees C of various things can be used, if it is the compound which can be in a gas condition under the temperature of 400-600 degrees C especially preferably. It is that "it will be in a gas condition" will be in a gaseous-phase condition by sublimation, decomposition, evaporation, etc. here.

[0027] the above-mentioned iron system raw material -- for example, iron complexes, such as FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeF<sub>2</sub> and FeBr<sub>2</sub>, halogenation iron of FeI<sub>2</sub> grade, and a ferrocene, perchloric acid iron, an iron sulfide, selenium-ized iron,

nitriding iron, Lynn-ized iron, HI-ized iron, cementite, and silicification -- iron compounds, such as iron, can be illustrated. These iron compounds can be used also with gestalten, such as a hydrate. Also among these iron compounds, FeCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> are desirable especially.

[0028] As an iron system raw material, if the above iron compounds are used independently, the iron system style obtained usually makes the constituent independent [, such as iron, halogenation iron (iron fluoride etc.), or cementite, ] in many cases.

[0029] Furthermore, the above-mentioned iron compound and transition-metals compounds, such as halogenides (chloride etc.) of other transition metals, such as Co, nickel, and Cr, and an oxide, may be mixed and used. Thus, if the above-mentioned iron compound and a transition-metals compound are mixed and it is used as an iron system raw material, the iron system style obtained usually consists of one sort chosen from the alloy of iron, other above transition metals, and iron and other transition metals, the iron oxide, the iron halogenide, the oxide of other transition metals, the halogenide of other transition metals, etc., or two sorts or more in many cases.

[0030] Moreover, as an additive changed into an iron system style, it is independent, or the (a) fluorine and a carbon content compound, (b) hydrogen, two or more sorts of (c) halogenation salts, etc. can use the above-mentioned iron system raw material, for example, mixing them.

[0031] As the fluorine and carbon content compound of the above (a), fluororesins, such as polytetrafluoroethylene (PTFE) and fluoride ethylene-propylene copolymerization resin (FEP), fluoride ethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization resin (PFA), and polyvinylidene fluoride resin (PVDF), etc. can be illustrated, for example. Also among these, polytetrafluoroethylene (PTFE) is desirable especially.

[0032] As a halogenation salt of the above (c), the halogenide of alkali metal (especially Na, Li), such as NaCl, NaF, LiCl, and LiF, is desirable, for example.

[0033] In this invention, although it can be used for arbitration combining the above-mentioned iron system raw material and the above-mentioned additive, using FeCl<sub>2</sub> as an iron compound and using PTFE, hydrogen, NaF, etc. as an additive as a desirable combination, especially, is recommended.

[0034] Although it is not limited especially as long as the iron system style which has the path of a desired nano-scale generates as conditions at the time of heating the above-mentioned iron system raw material under existence of the above-mentioned additive, about 1000 degrees C or less of 300-1000 degrees C of methods of heating the above-mentioned iron system compound and the above-mentioned additive (it being in a gaseous-phase condition at this temperature) are illustrated under the temperature

of 400-600 degrees C especially preferably, for example. In addition, when heating the above-mentioned iron system raw material, using the fluorine and carbon content compound of the above (a) as an additive, it is desirable to consider as about 400-500 degrees C.

[0035] the ambient atmosphere at the time of heating -- a vacua -- or it is desirable to consider as inert gas ambient atmospheres, such as helium, an argon, neon, and nitrogen.

[0036] Moreover, as a pressure at the time of heating, although the pressure from reduced pressure to pressurization is employable, generally ten to 4 Pa - about 150 0.1Pa - about 1500Pa kPas are 1Pa - about 100Pa especially preferably.

[0037] An additive usually uses the one to 10 time equivalent of a complement for iron system style generation.

[0038] Especially generally a reaction is about 0.5 - 2 hours in predetermined reaction temperature for about 0.1 to 10 hours that what is necessary is just to carry out until the iron system style which has the path of a desired nano-scale generates.

[0039] In order to isolate the iron system style which has the path of the nano-scale obtained, the approach adopted as generally [ the approach except soot etc., the approach of using a surfactant underwater, distributing, and repeating and generating centrifugal separation and filtration, etc. ] isolating the carbon of a nano-scale is applicable with an unreacted raw material, the approach except the soot which carries out a byproduct, oxidizers, such as an acid, or heating using a screen.

[0040] In this way, the iron system style which has the path of the nano-scale obtained is the very high needle crystal of linearity, and about 1-1000nm of diameters is about 30-100nm especially. Moreover, especially the aspect ratio (ratio of length to diameter) of die-length L to a diameter D is five to about 60 three to about 100.

[0041] That this iron system needle crystal is useful as a catalyst for manufacture of nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube, and the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance of this invention is the new fact found out for the first time by this invention persons.

[0042] By the dual structure nano-scale needlelike matter following \*\*, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance is obtained by this invention by making carbon deposit on the periphery of the iron system style which has the path of the above-mentioned nano-scale.

[0043] As an approach of making carbon depositing on the periphery of the iron system style which has the path of the above-mentioned nano-scale, although it can carry out by various kinds of approaches, industrially, the method of heating a carbon content compound in a vacuum or inert gas is advantageous under existence of the iron system

style which has the path of the above-mentioned nano-scale.

[0044] Although various kinds of things can be used if it is the ingredient which may deposit carbon on the periphery of the above-mentioned iron system style under heating as the above-mentioned carbon content compound, a carbon content compound, for example, a hydrocarbon, is desirable especially as these hydrocarbons -- carbon numbers 1-10 -- especially -- the carbon numbers 2-10, such as the saturated aliphatic hydrocarbon of 1-3, for example, methane, ethane, a propane, butane, a pentane, and a hexane, -- especially -- the carbon numbers 6-40, such as 2 or the partial saturation aliphatic hydrocarbon of 3, for example, ethylene, a propylene, and acetylene, -- these derivatives of 6-20, such as aromatic hydrocarbon, for example, benzene, naphthalene, and an anthracene, etc. can be illustrated especially.

[0045] Furthermore, fluororesins, such as polytetrafluoroethylene (PTFE) and fluoride ethylene-propylene copolymerization resin (FEP), fluoride ethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization resin (PFA), and polyvinylidene fluoride resin (PVDF), etc. can also be used as this carbon content compound. Also among these, polytetrafluoroethylene (PTFE) is desirable especially.

[0046] As temperature at the time of heating the above-mentioned carbon content compound under existence of an iron system style, 400 degrees C - about 400-1000-degree C about 1500 degrees C are about 500-700 degrees C especially preferably. However, when using fluororesins, such as Above PTFE, as a carbon content compound, it is about 510-550 degrees C in temperature, and heating with an iron system style is desirable.

[0047] the ambient atmosphere at the time of heating -- a vacua -- or it is desirable to consider as inert gas ambient atmospheres, such as helium, an argon, neon, and nitrogen.

[0048] Moreover, as a pressure at the time of heating, although the pressure from reduced pressure to pressurization is employable, generally ten to 4 Pa - about 150 0.1Pa - about 1500Pa kPas are 1Pa - about 100Pa especially preferably.

[0049] Although especially the operating rate of the iron system style which has the path of a nano-scale, and said carbon content compound is not restricted, generally it should just carry out 0.1-100 weight section extent use of the carbon content compound to the iron system raw material 1 weight section used for manufacture of an iron system style. Generally, the decomposition rate of sedimentation and the carbon amount of supply of a carbon source have correlation, and as a result, when there are many carbon contents, a wall becomes thick, and conversely, when there are few carbon contents, a wall becomes thin.

[0050] Especially generally a reaction is about 0.5 - 2 hours in predetermined reaction

temperature for about 0.1 to 10 hours that what is necessary is just to carry out until the predetermined quality of a dual structure nano-scale needlelike substance generates.

[0051] In addition, in this invention, path adjustment of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance can be easily performed by adjusting the amount of the carbon content compound used, reaction time, reaction temperature, reaction pressure, etc.

[0052] In this way, in this process, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained consists of nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube which consists of carbon deposited on the iron system style which has the path of a nano-scale, and the surroundings of it, and serves as a gestalt from which the nano-scale straight-line-like hollow carbon material space sections, such as a carbon nanotube, were completely filled with this iron system style on parenchyma.

[0053] Since the iron system style of a core part is a nano-scale iron system style with the high linearity compounded in advance, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance of this invention which makes it come to deposit carbon on the surroundings of this iron system style also twines mutually, and there is no quality of a dual structure nano-scale needlelike substance with very high linearity needlelike and obtained from the height of the linearity, but the usefulness of quality is high.

[0054] Moreover, it is needlelike and especially the aspect ratio (ratio of length to diameter) of die-length L [ as opposed to / about 15-1000nm of diameters is about 40-120nm especially, and / a diameter D ] with the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance very high [ linearity ] is five to about 60 three to about 100.

[0055] The wall of nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube, can control the thickness by carbonaceous alimentation. Although the thickness changes with the class of carbon content compound at the time of making carbon deposit on an iron system style, conditions, etc., generally it is about 5-20nm especially about 0.5-100nm.

[0056] Moreover, the carbon material which constitutes a wall may have the in-between structure, when structure changes with the class of carbon content compound at the time of making carbon deposit on the periphery of an iron system style, conditions, etc., and it has graphite structure, and it has amorphous structure. For example, when benzene is used as this carbon content compound, it becomes the graphite structure which developed into altitude and aliphatic hydrocarbon is used as this carbon content compound, there is an inclination used as amorphous structure.

[0057] In manufacture this invention of nano-scale straight-line-like hollow carbon material, nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube, is obtained by removing the iron system style of the core part of the above-mentioned quality of a dual structure nano-scale needlelike substance. In order to remove the iron system style of a core part, it can carry out also by making things and heating under existence of a halogen by heating more than the melting point of the iron system style of a core part. Furthermore, the iron system style of a core part is removable also by carrying out acid treatment of the above-mentioned quality of a dual structure nano-scale needlelike substance.

[0058] What is necessary is just to heat the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance at the temperature more than the melting point of the iron system style concerned in the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance, in more detail, when the melting point of the iron system style of a core part is lower than the decomposition temperature of the nano-scale straight-line-like hollow carbon material of a wall. Especially this approach is advantageous when the iron system style of a core part is the halogenide of the component, FeF<sub>2</sub> and FeCl<sub>2</sub>, of a low-melt point point, and FeCl<sub>3</sub> grade etc. comparatively. [ for example, ]

[0059] Moreover, in the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance, when the melting point of the iron system style of a core part is higher than the decomposition temperature of the nano-scale straight-line-like hollow carbon material of a wall, the iron system style of a core part can be removed by heating under existence of a halogen. As the above-mentioned halogen, chlorine, a bromine, iodine, etc. can be used, among these chlorine is [ but ] desirable. By using a halogen, removal of an iron system style, especially the iron system style which consists of components other than a halogenide becomes easy. This is considered for the component which constitutes an iron system style to serve as a halogenide, and for the melting point to fall.

[0060] As temperature at the time of heating the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance under existence of the temperature at the time of heating or a halogen, although it changes also with classes of iron system style of a core part, generally iron system styles are sufficient temperature to be removed and the temperature (temperature which exceeds the melting point of the resultant of an iron system style and a halogen when heating under existence of a halogen) especially exceeding the melting point of an iron system style. What is necessary is generally, just to choose especially preferably 300 degrees C - about 1500 degrees C whenever [ stoving temperature / about 600-1000 degrees C ] from the range of about 700-900 degrees C suitably.

[0061] As an additive at the time of manufacturing said iron system style, in addition, for example, polytetrafluoroethylene (PTFE), Fluoride ethylene-propylene copolymerization resin (FEP), fluoride ethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymerization resin (PFA), When fluororesins, such as polyvinylidene fluoride resin (PVDF), etc. are used The iron system style of the core part of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance is removable by being iron fluoride, being 560 degrees C or more in temperature, and usually heating especially this quality of a dual structure nano-scale needlelike substance at the temperature of about 560-3000 degrees C.

[0062] the ambient atmosphere at the time of heating under existence of the ambient atmosphere at the above-mentioned time of carrying out heating or a halogen -- a vacua -- or it is desirable to consider as inert gas ambient atmospheres, such as helium, an argon, neon, and nitrogen.

[0063] Moreover, as a pressure at the time of heating under existence of the pressure at the above-mentioned time of carrying out heating or a halogen, although the pressure from reduced pressure to pressurization is employable, generally ten to 4 Pa - about 150 0.1Pa - about 1500Pa kPas are 1Pa - about 100Pa especially preferably.

[0064] Although the operating rate of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance and a halogen changes also with reaction conditions and is not restricted especially, generally it is desirable to supply a halogen 10 minutes to about 120 minutes with the speed of supply of 10 - 1000CCM preferably 1 minute to about 300 minutes with the speed of supply of 1 - 10000CCM to 1g of quality of a dual structure nano-scale needlelike substance. Here, "CCM" means CC/min and points out the amount (CC) of the gas supplied to per minute at the system of reaction. If less than the minimum of the above-mentioned range, removing [ of the iron system style of a core ] will become imperfect, and when the amount of the halogen used, on the other hand, exceeds the upper limit of the above-mentioned range, it may spoil the structure of the periphery section.

[0065] What is necessary is just to perform the above-mentioned heat-treatment or heat-treatment under existence of a halogen until the iron system style of a core part is removed completely. What is necessary is just to heat especially generally for about 0.5 to 2 hours for about 0.1 to 10 hours. Heating may be ended in the form where it left a part of iron system style of a core part depending on the case.

[0066] Moreover, the iron system style of the core part of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance is iron, acid treatment is effective especially when the wall which consists of carbon is graphite structure, and it is performed by distributing and agitating the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance in acids,

such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid. Especially as concentration of this acid, although not limited, it is desirable to consider as about 1·10N for example. The time amount which acid treatment takes is until the iron system style of a core part is removed, and it is usually about 0.1 · 24 hours. It is desirable an excessive amount, then to make the amount of the above-mentioned acid used into 1 · 1000 weight section extent generally to the nature of dual structure nano-scale needlelike substance 1 weight section, although it is good. Although especially the temperature conditions at the time of churning are not restricted, generally it is desirable to consider as about room temperature ·100 degree C. After acid treatment is rinsed, by drying, an iron system style is removed and nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube, is obtained.

[0067] In this way, an iron system style is removed from the core part of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance of a basis, and nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube obtained, has the structure where linearity is high in addition. Twine, and nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube obtained from the height of the linearity, is not mutually, but its usefulness is high.

[0068] Moreover, about 15·1000nm of diameters of especially nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube obtained, is about 40·120nm, and especially the aspect ratio (ratio of length to diameter) of die-length L to a diameter D is five to about 60 three to about 100. Although the thickness of a wall changes with the class of carbon content compound at the time of making carbon deposit on an iron system style, conditions, etc., generally it is about 5·20nm especially about 0.5·100nm.

[0069] Moreover, the carbon material which constitutes a wall may have the in-between structure, when structure changes with the class of carbon content compound at the time of making carbon deposit on an iron system style, conditions, etc., and it has graphite structure, and it has amorphous structure. For example, when benzene is used as this carbon content compound, it becomes the graphite structure which developed into altitude and aliphatic hydrocarbon is used as this carbon content compound, there is an inclination used as amorphous structure.

[0070] Nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube from which it, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained according to the above this invention manufacturing method and from now on, comes to remove the iron system style of a core part, is suitable for applications, such as an electron emission ingredient, a gradual release agent, sliding material, electric conduction pair fibril, the magnetic substance, a superconductor, an abrasion

resistance material, a semi-conductor, and gas occlusion material.

[0071]

[Example] An example is hung up over below and this invention is explained to it much more in detail.

[0072] After putting example 1(1) PTFE (polytetrafluoroethylene) film 20g and 3g of ferric chloride into the porcelain boat and setting the pressure in a fission reactor to 5Pa, the iron system nano-scale style was obtained by requiring 30 minutes, carrying out a temperature up to 500 degrees C, and maintaining for 30 minutes at 500 degrees C successively. The electron microscope photograph is shown as drawing 1 .

[0073] It turns out that the linearity of the iron system nano-scale style of this invention is high so that clearly from drawing 1 . In addition, it was checked as a result of analysis by EDX and EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy: electron energy loss spectroscopy) that it is what the obtained iron system nano-scale style becomes from iron fluoride.

[0074] In addition, the scale shown in drawing 1 shows that the die length from a left end dot to a right end dot is 600nm. Also in drawing 2 and drawing 3 , it is the same.

[0075] (2) After having put PTFE film 10g into the fission reactor as a carbon content compound after obtaining an iron system nano-scale style above (1), and setting the pressure in a fission reactor to 5Pa, the temperature up was carried out to 525 degrees C, and it maintained for 30 minutes at 525 degrees C successively. In this way, the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance which carbon deposited on the periphery of an iron system nano-scale style was obtained. The electron microscope photograph is shown in drawing 2 .

[0076] The quality of a dual structure nano-scale needlelike substance of linearity of this invention is high, and it is not entangled mutually so that clearly from drawing 2 .

[0077] (3) The quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained according to the approach of the above (2) was heated for 30 minutes at 850 degrees C under the pressure of 5Pa. In this way, the iron system nano-scale style of the core part of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance was removed, and nano-scale straight-line-like hollow carbon material was obtained. The electron microscope photograph is shown in drawing 3 .

[0078] The obtained nano-scale straight-line-like hollow carbon material is carbon material which became hollow as a result of removing the iron system nano-scale style of the core part of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance and the carbon material of a periphery remaining, and is understood that linearity is high so that clearly from drawing 3 .

[0079] Moreover, as a result of analyzing with an X-ray diffraction method, the

structure of the tube wall of the obtained quality of a dual structure nano-scale needlelike substance was amorphous structure.

[0080] FeCl<sub>2</sub> was extracted on the boat made from example 2(1) alumina, 0.4g of 1.0g of NaF(s) was further extracted on another boat made from an alumina, two boats were set in the same furnace, and degassing processing was performed at a vacuum and 200 degrees C. Then, the needlelike whisker of FeF<sub>2</sub> with high linearity was obtained in the low-temperature section between heaters by maintaining FeCl<sub>2</sub> side at 500 degrees C, and maintaining the NaF side at 750 degrees C for 30 minutes, maintaining a vacuum successively.

[0081] (2) Succeedingly, consider as the argon ambient atmosphere of 400kPa(s) by argon circulation of 100CCM after making the whole furnace into 500 degrees C. By introducing in a furnace the argon support saturation hexane (argon which saturated the hexane steam) of 100CCM by 500 degrees C and 400kPa Carbon was made to deposit on the periphery of the above-mentioned FeF<sub>2</sub> needlelike whisker (about 600 degrees C or less solid-state), and the nano-scale straight-line-like hollow carbon material (quality of a dual structure nano-scale needlelike substance) which connoted the FeF<sub>2</sub> needlelike whisker as a core part was obtained.

[0082] The obtained quality of a dual structure nano-scale needlelike substance of linearity was high, and it was what is not entangled mutually.

[0083] (3) By making it a vacuum at 800 degrees C further successively, FeF<sub>2</sub> of a core part was removed, linearity was high and nano-scale straight-line-like hollow carbon material with an outer diameter of 60nm which is not entangled mutually was obtained.

[0084] Nano-scale straight-line-like hollow carbon material with an outer diameter of 60nm was obtained like the example 2 except replacing with the argon support saturation benzene used as a carbon source in example 3 example 2, and using methane. This thing had high linearity and was what is not entangled mutually.

[0085] Powder-like FeCl<sub>2</sub>0.4g was put in in the furnace of a configuration of having installed horizontally the quartz tube equipped with the example 4 (1) heater, and it heat-treated for 30 minutes under a hydrogen ambient atmosphere and pressure 50kPa and 600-degree C conditions. While FeCl<sub>2</sub> changed into the gaseous-phase condition and it was returned from hydrogen between this heat-treatment, it became metal iron, and the iron system style which has the path of a nano-scale grew. As a result of analyzing this iron system style by EDX (energy-dispersive-X-ray-fluorescence-analysis equipment), it turned out that it is iron needle crystal.

[0086] (2) In order to change a hydrogen ambient atmosphere into a benzene ambient atmosphere successively, with the above-mentioned temperature and a flow and

pressure requirement maintained, the argon support saturation benzene (gas which the benzene steam was saturated and was made to support with an argon) of 100CCM was introduced in the furnace. By holding the system of reaction for 60 minutes under this condition, carbon was made to deposit on the periphery of the above-mentioned nano-scale iron system needle crystal, and 1.2g of quality of a dual structure nano-scale needlelike substance was obtained.

[0087] When a part of obtained quality of a dual structure nano-scale needlelike substance was taken out and having been observed by TEM, carbon accumulated on the surroundings of the nano-scale iron system needle crystal obtained above (1), and forming the carbon nanotube of the graphite structure of multi-wall DOTAIPU which consists of two or more layers was checked.

[0088] That is, the obtained quality of a dual structure nano-scale needlelike substance is complex with the high linearity which consists of a carbon nanotube formed in the periphery of the core part which consists of the above-mentioned iron system style, and this core part, and having not twined mutually was checked. Moreover, most impurities other than this complex were not observed.

[0089] When this complex was observed with the scanning electron microscope and the transmission electron microscope, the diameter was about 10·30nm, and the die length was about 1·7 micrometers. The thickness of a wall was about 1·5nm.

[0090] (3) The temperature up of Cl<sub>2</sub>/the Ar (chlorine diluted with the argon: 5% of levels of chlorine) was carried out by part for programming-rate/of 8 degrees C to 100CCM ON \*\* and 800 degrees C 5% into the furnace in which the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained above (2) is furthermore held. In reaction-time 120 minutes, 3mg (namely, carbon nanotube) of quality of a hollow nano-scale needlelike substance from which the iron system style of a core part was removed was obtained.

[0091] When the obtained carbon nanotube was observed with the scanning electron microscope and the transmission electron microscope, it had high linearity, and did not twine mutually, but the diameter was about 10·30nm, and the die length was about 1·7 micrometers. The thickness of the wall of a carbon nanotube was about 1·5nm.

[0092] (4) After isolating 1.0g of quality of a dual structure nano-scale needlelike substance furthermore obtained like the above (2) and distributing and agitating to 20ml of 10-N solution of hydrochloric acid at a room temperature for 3 hours, 5mg (namely, carbon nanotube) of quality of a hollow nano-scale needlelike substance from which the core part was removed was obtained by filtration, distilled water washing, and desiccation processing with the filter of 0.2 micrometers of apertures.

[0093] When the obtained carbon nanotube was observed with the scanning electron

microscope and the transmission electron microscope, it had high linearity, and did not twine mutually, but the diameter was about 10-30nm, and the die length was about 1·7 micrometers. The thickness of the wall of a carbon nanotube was about 1·5nm.

[0094]

[Effect of the Invention] Since the approach of making carbon deposit on the surroundings of the iron system style excellent in said linearity is adopted according to this invention, this iron system style can be used as a core part, and the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance excellent in the linearity whose wall is a carbon material can be alternatively obtained by high yield.

[0095] Moreover, since the iron system style of a core part is removable by heating this quality of a dual structure nano-scale needlelike substance at the temperature more than the melting point of the iron system style of that core part, or heating it under existence of a halogen, nano-scale straight-line-like hollow carbon material, such as a carbon nanotube which maintained the high linearity of the beginning, can be alternatively obtained by high yield.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the electron microscope photograph of the iron system style obtained by (1) of an example 1.

[Drawing 2] It is the electron microscope photograph of the quality of a dual structure nano-scale needlelike substance obtained by (2) of an example 1.

[Drawing 3] It is the electron microscope photograph of the nano-scale straight-line-like hollow carbon material obtained by (3) of an example 1.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-342014  
(P2001-342014A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	
3/00		3/00	
C 0 1 G 49/10		C 0 1 G 49/10	
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-96982(P2001-96982)
(22) 出願日	平成13年3月29日 (2001.3.29)
(31) 優先権主張番号	特願2000-98935(P2000-98935)
(32) 優先日	平成12年3月31日 (2000.3.31)
(33) 優先権主張国	日本 (JP)

(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(72) 発明者	西野 仁 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(72) 発明者	中岡 春雪 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノスケール針状物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 直線性の高いナノスケール針状物質の製造方法を提供する。  
【解決手段】 ナノスケールの径を有する鉄系針状体の外周に炭素を堆積させることにより、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる二重構造ナノスケール針状物質を得、必要に応じて、該二重構造ナノスケール針状物質を、その芯部の鉄系針状体の融点以上の温度で加熱するか、又は、ハロゲンの存在下で加熱するか、又は、酸処理することにより、芯部の鉄系針状体を除去し、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナノスケールの径を有する鉄系針状体の外周に炭素を堆積させることにより、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる二重構造ナノスケール針状物質を得ることを特徴とするナノスケール針状物質の製造方法。

【請求項2】 上記ナノスケールの径を有する鉄系針状体が、300～1000°C程度の温度下でガス状態となる(I)鉄化合物及び(II)鉄化合物と他の遷移金属化合物との混合物からなる群から選ばれた鉄系原料を、該鉄系原料を鉄系針状体に変換する添加剤の存在下で加熱することにより得られるものである請求項1に記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【請求項3】 鉄化合物が、ハロゲン化鉄、鉄錯体、過塩素酸鉄、硫化鉄、炭化鉄、珪化鉄、窒化鉄、セレン化鉄、リン化鉄及びヒ化鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、他の遷移金属化合物が、コバルト、ニッケル及びクロムからなる群から選ばれた遷移金属のハロゲン化物から選ばれた少なくとも1種である請求項2に記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【請求項4】 添加剤が、(a)フッ素及び炭素含有化合物、(b)水素及び(c)ハロゲン化塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2又は3に記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【請求項5】 鉄系針状体の外周への炭素の堆積を、該鉄系針状体の存在下で炭素含有化合物を加熱することにより行なう請求項1～4のいずれかに記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【請求項6】 鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる二重構造ナノスケール針状物質を、芯部の鉄系針状体の融点以上の温度に加熱するか、又は、ハロゲンの存在下で加熱するか、又は、酸処理することにより、芯部の鉄系針状体を除去し、ナノスケール直線状中空炭素材を得る工程を更に有する請求項1～5のいずれかに記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【請求項7】 直径が1～1000nm程度のナノスケールの径を有する鉄系針状体からなるナノスケール直線状中空炭素材の製造用針状物。

【請求項8】 (1)300～1000°C程度の温度下でガス状態となる(I)鉄化合物及び(II)鉄化合物と他の遷移金属化合物との混合物からなる群から選ばれた鉄系原料を、フッ素樹脂の存在下、400～500°Cで加熱することにより、ナノスケールの径を有する鉄系針状体を得る工程、  
(2)上記工程(1)で得られた鉄系針状体とフッ素樹脂とを510～550°Cで加熱することにより、鉄系針状体の外周に炭素を堆積させて二重構造ナノスケール針状物質を得る工程、及び

(3)上記工程(2)で得られた二重構造ナノスケール針状物質を、560°C以上の温度で加熱する工程を包含するナノスケール直線状中空炭素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、直線性に優れたナノスケールの径を有する針状物質の製造方法に関する。

【0002】本発明は、より詳しくは、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる直線性の高い二重構造ナノスケール針状物質や、該二重構造ナノスケール針状物質から鉄系針状体を除いてなる直線性の高いカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材のような針状物質の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来知られているナノスケールの柱状中空カーボンとしては、カーボンナノチューブが代表として挙げられる。このカーボンナノチューブの大量生産に際しては、金属触媒を用いた炭素材気相成長法が採られており、この場合、気相成長する炭素材は、触媒上で熱分解後、炭素が堆積・成長する原理を用いて形成されている。

【0004】そのため、得られるカーボンナノチューブは、触媒を端点として成長するため、直線性の高いカーボンナノチューブの製造、径制御等が困難であり、特に利用分野が広い直線性の高いものは量産が困難であった。即ち、上記金属触媒を用いた炭素材気相成長法による工業的製法では、得られるカーボンナノチューブは、反応の進行と共に直線的に成長することが困難であるため、生成したカーボンナノチューブが相互に絡み合った形態のものが多く得られていた。

【0005】また、カーボンナノチューブ内空間部に金属が充填されたカーボンナノチューブ複合体は、従来の炭素のみからなるカーボンナノチューブとは異なる量子効果、導電特性、磁気特性等を発揮するとされており、多くの分野での応用が期待されている。このような金属内包カーボンナノチューブを得る方法として、いくつかの報告がなされている。

【0006】例えば、金属触媒を練り混んだ炭素電極間でアーク放電を行わせ、生成する煤からカーボンナノチューブを単離するという方法が従来から行われてきた。この方法によれば、内部空間ではなくチューブ先端に金属が存在するカーボンナノチューブが部分的に発生することが知られている。このような金属が先端に存在する炭素複合体は、カーボンナノチューブ製造時の副生成物として、電子顕微鏡により観察されるのみであり、実用的な製造法とは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、直線性の高い針状のナノスケール針状物質の製造方法を提供

することにある。

【0008】特に、本発明は、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材の空間部に金属が内包ないし充填されている直線性の高い二重構造ナノスケール針状物質、直線性の高いカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材のようなナノスケール針状物質を工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような現状に鑑みて研究を進めた結果、芯部となる鉄系針状体を先に製造し、その周りに炭素を堆積させるという新たな手法を採用することにより、直線性の高い二重構造ナノスケール針状物質が生成することを見出した。

【0010】更に、本発明者らは、こうして得られた直線性の高い二重構造ナノスケール針状物質、即ち、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる直線性の高い二重構造ナノスケール針状物質を、芯部の鉄系針状体の融点以上に加熱するか又はハロゲンの存在下で加熱することにより、芯部の鉄系針状体を選択的に除去でき、同様に直線性の高いカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材が得られることを見出した。

【0011】本発明は、これら新知見に基づき、更に検討を加えて完成されたものである。即ち、本発明は、次の製造方法を提供するものである。

【0012】1. ナノスケールの径を有する鉄系針状体の外周に炭素を堆積させることにより、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる二重構造ナノスケール針状物質を得ることを特徴とするナノスケール針状物質の製造方法。

【0013】2. 上記ナノスケールの径を有する鉄系針状体が、300～1000°C程度の温度下でガス状態となる(I)鉄化合物及び(II)鉄化合物と他の遷移金属化合物との混合物からなる群から選ばれた鉄系原料を、該鉄系原料を鉄系針状体に変換する添加剤の存在下で加熱することにより得られるものである上記項1に記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【0014】3. 鉄化合物が、ハロゲン化鉄、鉄錯体、過塩素酸鉄、硫化鉄、炭化鉄、珪化鉄、窒化鉄、セレン化鉄、リン化鉄及びヒ化鉄からなる群から選ばれた少なくとも1種であり、他の遷移金属化合物が、コバルト、ニッケル及びクロムからなる群から選ばれた遷移金属のハロゲン化物から選ばれた少なくとも1種である上記項2に記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【0015】4. 添加剤が、(a)フッ素及び炭素含有化合物、(b)水素及び(c)ハロゲン化塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項2又は3に記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【0016】5. 鉄系針状体の外周への炭素の堆積を、該鉄系針状体の存在下で炭素含有化合物を加熱することにより行なう上記項1～4のいずれかに記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【0017】6. 鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる二重構造ナノスケール針状物質を、芯部の鉄系針状体の融点以上の温度に加熱するか、又は、ハロゲンの存在下で加熱するか、又は、酸処理することにより、芯部の鉄系針状体を除去し、ナノスケール直線状中空炭素材を得る工程を更に有する上記項1～5のいずれかに記載のナノスケール針状物質の製造方法。

【0018】7. 直径が1～1000nm程度のナノスケールの径を有する鉄系針状体からなるナノスケール直線状中空炭素材の製造用針状物。

【0019】8. (1) 300～1000°C程度の温度下でガス状態となる(I)鉄化合物及び(II)鉄化合物と他の遷移金属化合物との混合物からなる群から選ばれた鉄系原料を、フッ素樹脂の存在下、400～500°Cで加熱することにより、ナノスケールの径を有する鉄系針状体を得る工程、(2) 上記工程(1)で得られた鉄系針状体とフッ素樹脂とを510～550°Cで加熱することにより、鉄系針状体の外周に炭素を堆積させて二重構造ナノスケール針状物質を得る工程、及び(3) 上記工程(2)で得られた二重構造ナノスケール針状物質を、560°C以上の温度で加熱する工程を包含するナノスケール直線状中空炭素材の製造方法。

【0020】要するに、本発明は、(1) 300～1000°C程度の温度下でガス状態となる(I)鉄化合物及び(II)鉄化合物と他の遷移金属化合物との混合物からなる群から選ばれた鉄系原料を、該鉄系原料を鉄系針状体に変換する添加剤の存在下で加熱することによりナノスケールの径を有する鉄系針状体を生成させる工程、(2) 該鉄系針状体の外周に炭素を堆積させることにより、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部とからなる直線性の高い二重構造ナノスケール針状物質を得る工程、及び必要に応じて、(3) 上記二重構造ナノスケール針状物質を、芯部の鉄系針状体の融点以上に加熱するか又はハロゲンの存在下で加熱するか、又は、酸処理することにより、芯部の鉄系針状体を除去して、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材を得る工程を採用してナノスケール針状物質を製造するものである。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】本発明においては、まず、ナノスケールの径を有する鉄系針状体の外周に炭素を堆積させることにより、外周が炭素材であり、内層が上記鉄系針状体である二重構造ナノスケール針状物質を得る。

【0022】この二重構造ナノスケール針状物質は、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材

の空間部に鉄系針状体が充填乃至内包されているものであり、鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成された炭素材からなるチューブ状壁部ないし外周部とからなる二重構造を有するものである。

#### 【0023】鉄系針状体

上記ナノスケールの径を有する鉄系針状体は、例えば、約300°C～約1000°Cの温度でガス状態となる(I)鉄化合物又は(II)鉄化合物と他の遷移金属化合物との混合物(以下、これら(I)及び(II)を総称して「鉄系原料」という)を、該鉄系原料を鉄系針状体に成長させ得る添加剤の存在下で加熱することにより生成させることができる。

【0024】即ち、この気相反応により、ガス状態にある鉄系原料を上記添加剤の存在下で加熱すると、鉄系金属等が直線性の高いナノスケール針状物ないしナノスケールウェイスクー(即ち、本発明で使用する鉄系針状体)となる。

【0025】この鉄系針状体を構成する成分は、鉄、鉄と他の遷移金属(Co、Ni、Cr等)との合金、フッ化鉄等のハロゲン化鉄、酸化鉄、鉄と該遷移金属の混合物の酸化物又はハロゲン化物、或いは、これらの混合物等である。

【0026】上記鉄系針状体を製造するための鉄系原料としては、約1000°C以下、好ましくは300～1000°C、特に400～600°Cの温度下でガス状態となり得る化合物であれば種々のものが使用できる。ここで「ガス状態となる」とは、昇華、分解及び／又は蒸発などにより気相状態となることである。

【0027】上記鉄系原料は、例えば、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{FeI}_2$ 等のハロゲン化鉄、フェロセン等の鉄錯体、過塩素酸鉄、硫化鉄、セレン化鉄、窒化鉄、リン化鉄、ヒ化鉄、炭化鉄、ケイ化鉄等の鉄化合物を例示できる。これら鉄化合物は、例えば、水和物等の形態でも使用することができる。これらの鉄化合物のうちでも、特に、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ が好ましい。

【0028】鉄系原料として、上記のような鉄化合物を単独で使用すると、得られる鉄系針状体は、通常、鉄、ハロゲン化鉄(フッ化鉄等)又は炭化鉄等の単独を構成成分としていることが多い。

【0029】更に、上記鉄化合物と、Co、Ni、Cr等の他の遷移金属のハロゲン化物(塩化物等)や酸化物等の遷移金属化合物とを混合して使用してもよい。このように上記鉄化合物と遷移金属化合物とを混合して鉄系原料として使用すると、得られる鉄系針状体は、通常、鉄、上記のような他の遷移金属、鉄と他の遷移金属との合金、鉄の酸化物、鉄のハロゲン化物、他の遷移金属の酸化物、他の遷移金属のハロゲン化物等から選ばれた1種又は2種以上から構成されていることが多い。

【0030】また、上記鉄系原料を鉄系針状体に変換する添加剤としては、例えば、(a)フッ素及び炭素含有化合物、(b)水素、(c)ハロゲン化塩等が、単独又は2種以上混合して使用できる。

【0031】上記(a)のフッ素及び炭素含有化合物としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ化エチレン-プロピレン共重合樹脂(FEP)、フッ化エチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂(PFA)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)等のフッ素樹脂等が例示できる。これらのうちでも、特に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が好ましい。

【0032】上記(c)のハロゲン化塩としては、例えば、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 等のアルカリ金属(特にNa、Li)のハロゲン化物が好ましい。

【0033】本発明では、上記鉄系原料と上記添加剤とを任意に組み合わせて使用することができるが、特に好ましい組み合わせとしては、鉄化合物として $\text{FeCl}_2$ を使用し、添加剤としてPTFE、水素、 $\text{NaF}$ 等を使用することが推奨される。

【0034】上記鉄系原料を上記添加剤の存在下で加熱する際の条件としては、所望のナノスケールの径を有する鉄系針状体が生成する限り特に限定されないが、例えば、約1000°C以下、好ましくは300～1000°C、特に400～600°Cの温度下で、上記鉄系化合物と上記添加剤(該温度で気相状態となる)とを加熱する方法が例示される。尚、上記鉄系原料を上記(a)のフッ素及び炭素含有化合物を添加剤として用いて加熱する場合は、400～500°C程度とするのが好ましい。

【0035】加熱時の雰囲気は、真空状態か、或いは、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素等の不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

【0036】また、加熱時の圧力としては、減圧から加圧までの圧力が採用できるが、一般には $10^{-4}\text{Pa} \sim 150\text{kPa}$ 程度、好ましくは $0.1\text{Pa} \sim 1500\text{Pa}$ 程度、特に $1\text{Pa} \sim 100\text{Pa}$ 程度である。

【0037】添加剤は、鉄系針状体生成に必要な量の1～10倍当量を通常使用する。

【0038】反応は、所定の反応温度において、所望のナノスケールの径を有する鉄系針状体が生成するまで行えよく、一般には $0.1 \sim 10$ 時間程度、特に $0.5 \sim 2$ 時間程度である。

【0039】得られるナノスケールの径を有する鉄系針状体を単離するには、例えば、ふるいを用いて未反応原料や副生するススを除く方法や、酸などの酸化剤若しくは加熱によりススなどを除く方法や、水中に界面活性剤を用いて分散させて遠心分離や渦過を繰り返して生成する方法等の一般にナノスケールのカーボンを単離するに採用されている方法が適用できる。

【0040】こうして得られるナノスケールの径を有する鉄系針状体は、直線性の極めて高い針状結晶であり、

直径が1～1000nm程度、特に30～100nm程度である。また、直径Dに対する長さLのアスペクト比(L/D)は3～100程度、特に5～60程度である。

【0041】かかる鉄系針状結晶が、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材及び本発明の二重構造ナノスケール針状物質の製造用触媒として有用であることは、本発明者らにより初めて見出された新事実である。

#### 【0042】二重構造ナノスケール針状物質

次いで、本発明では上記ナノスケールの径を有する鉄系針状体の外周に炭素を堆積させることにより、二重構造ナノスケール針状物質を得る。

【0043】炭素を上記ナノスケールの径を有する鉄系針状体の外周に堆積させる方法としては、各種の方法により行えるが、工業的には、上記ナノスケールの径を有する鉄系針状体の存在下で炭素含有化合物を真空中又は不活性ガス中で加熱する方法が有利である。

【0044】上記炭素含有化合物としては、加熱下で上記鉄系針状体の外周に炭素を堆積し得る材料であれば、各種のものが使用できるが、特に、炭素含有化合物、例えば、炭化水素が好ましい。これら炭化水素としては、炭素数1～10、特に1～3の飽和脂肪族炭化水素、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン等、炭素数2～10、特に2又は3の不飽和脂肪族炭化水素、例えば、エチレン、プロピレン、アセチレン等、炭素数6～40、特に6～20の芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等及びこれらの誘導体等が例示できる。

【0045】更に、該炭素含有化合物として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ化エチレン-プロピレン共重合樹脂(FEP)、フッ化エチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂(PFA)、フッ化ビニリデン樹脂(PVDF)等のフッ素樹脂等を使用することもできる。これらのうちでも、特に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が好ましい。

【0046】上記炭素含有化合物を鉄系針状体の存在下で加熱する際の温度としては、400℃～1500℃程度、好ましくは400～1000℃程度、特に500～700℃程度である。但し、上記PTFE等のフッ素樹脂を炭素含有化合物として使用する場合は、510～550℃程度の温度で、鉄系針状体と共に加熱するのが好ましい。

【0047】加熱時の雰囲気は、真空状態か、或いは、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素等の不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

【0048】また、加熱時の圧力としては、減圧から加圧までの圧力が採用できるが、一般には10<sup>-4</sup>Pa～150kPa程度、好ましくは0.1Pa～1500Pa程度、特に1Pa～100Pa程度である。

【0049】ナノスケールの径を有する鉄系針状体と前記炭素含有化合物との使用割合は、特に制限されるものではないが、一般には、鉄系針状体の製造に使用した鉄系原料1重量部に対して、炭素含有化合物を0.1～100重量部程度使用すればよい。一般に、炭素源の分解堆積速度と炭素供給量に相関があり、結果として、炭素量が多い場合は壁部が厚くなり、逆に、炭素量が少ない場合は壁部が薄くなる。

【0050】反応は、所定の反応温度において、所定の二重構造ナノスケール針状物質が生成するまで行えばよく、一般には0.1～10時間程度、特に0.5～2時間程度である。

【0051】尚、本発明では、炭素含有化合物の使用量、反応時間、反応温度、反応圧力等を調整することにより、二重構造ナノスケール針状物質の径調整を容易に行うことができる。

【0052】こうして得られる二重構造ナノスケール針状物質は、本工程において、ナノスケールの径を有する鉄系針状体及びその周りに堆積した炭素から構成されるカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材とからなっており、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材空間部が実質上完全に該鉄系針状体で満たされた形態となっている。

【0053】芯部の鉄系針状体は、事前に合成された直線性の高いナノスケール鉄系針状体であるから、該鉄系針状体の周りに炭素を堆積せしめてなる本発明の二重構造ナノスケール針状物質も、直線性が極めて高い針状であり、その直線性の高さから、得られる二重構造ナノスケール針状物質は相互に絡まりあっておらず有用性の高いものである。

【0054】また、二重構造ナノスケール針状物質は、直線性が極めて高い針状であり、直径が15～1000nm程度、特に40～120nm程度であり、直径Dに対する長さLのアスペクト比(L/D)は3～100程度、特に5～60程度である。

【0055】カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材の壁部は、炭素の堆積量によってその厚みを制御することが可能である。その厚さは、炭素を鉄系針状体に堆積させる際の炭素含有化合物の種類、条件等によっても異なるが、一般に、0.5～100nm程度、特に5～20nm程度である。

【0056】また壁部を構成する炭素材は、炭素を鉄系針状体の外周に堆積させる際の炭素含有化合物の種類、条件等により構造が異なり、グラファイト構造を有している場合、アモルファス構造を有している場合及びその中間的構造を有している場合がある。例えば、該炭素含有化合物としてベンゼンを使用した場合等は高度に発達したグラファイト構造となり、該炭素含有化合物として脂肪族炭化水素を使用するとアモルファス構造となる傾向がある。

#### 【0057】ナノスケール直線状中空炭素材の製造

本発明では、上記二重構造ナノスケール針状物質の芯部の鉄系針状体を除去することにより、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材が得られる。芯部の鉄系針状体を除去するには、例えば、芯部の鉄系針状体の融点以上に加熱することによりことができ、また、ハロゲンの存在下で加熱することによっても行うことができる。更に、上記二重構造ナノスケール針状物質を酸処理することによっても、芯部の鉄系針状体を除去することができる。

【0058】より詳しくは、二重構造ナノスケール針状物質において、芯部の鉄系針状体の融点が、壁部のナノスケール直線状中空炭素材の分解温度よりも低い場合は、当該鉄系針状体の融点以上の温度で二重構造ナノスケール針状物質を加熱すればよい。この方法は、特に、芯部の鉄系針状体が比較的低融点の成分、例えば、 $\text{Fe F}_2$ 、 $\text{Fe C}_{12}$ 、 $\text{Fe C}_{13}$ 等のハロゲン化物等である場合に有利である。

【0059】また、二重構造ナノスケール針状物質において、芯部の鉄系針状体の融点が、壁部のナノスケール直線状中空炭素材の分解温度よりも高い場合は、ハロゲンの存在下で加熱することにより、芯部の鉄系針状体を除去できる。上記ハロゲンとしては、塩素、臭素、沃素等が使用でき、このうちでも塩素が好ましい。ハロゲンを使用することにより、鉄系針状体、特にハロゲン化物以外の成分からなる鉄系針状体の除去が容易となる。これは、鉄系針状体を構成する成分がハロゲン化物となって融点が低下するためと思われる。

【0060】二重構造ナノスケール針状物質を、加熱する際の温度又はハロゲンの存在下に加熱する際の温度としては、芯部の鉄系針状体の種類によても異なるが、一般には、鉄系針状体が除去されるに十分な温度、特に、鉄系針状体の融点を超える温度（ハロゲンの存在下で加熱する場合は、鉄系針状体とハロゲンとの反応生成物の融点を超える温度）である。一般的には、加熱温度は、 $300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $600 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 程度、特に $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲から適宜選択すればよい。

【0061】尚、前記鉄系針状体を製造する際の添加剤として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化エチレン-プロピレン共重合樹脂（FEP）、フッ化エチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（PFA）、フッ化ビニリデン樹脂（PVDF）等のフッ素樹脂等を使用した場合は、二重構造ナノスケール針状物質の芯部の鉄系針状体は、通常、フッ化鉄となっており、通常、該二重構造ナノスケール針状物質を $560^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で、特に $560 \sim 3000^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で加熱することにより、除去できる。

【0062】上記加熱する際の雰囲気又はハロゲンの存在下で加熱する際の雰囲気は、真空状態か、或いは、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素等の不活性ガス雰囲気

とすることが好ましい。

【0063】また、上記加熱する際の圧力又はハロゲンの存在下で加熱する際の圧力としては、減圧から加圧までの圧力が採用できるが、一般には $10^{-4}\text{ Pa} \sim 150\text{ kPa}$ 程度、好ましくは $0.1\text{ Pa} \sim 1500\text{ Pa}$ 程度、特に $1\text{ Pa} \sim 100\text{ Pa}$ 程度である。

【0064】二重構造ナノスケール針状物質とハロゲンとの使用割合は、反応条件によっても異なり、特に制限されないが、一般に、二重構造ナノスケール針状物質 $1\text{ g}$ に対して、ハロゲンを $1 \sim 1000\text{ OCCM}$ の供給速度で $1\text{ 分} \sim 300\text{ 分}$ 程度、好ましくは $10 \sim 100\text{ OCM}$ の供給速度で $10\text{ 分} \sim 120\text{ 分}$ 程度供給するのが好ましい。ここで、「CCM」は、 $\text{CC}/\text{min}$ の意味であり、1分当たりに反応系に供給されるガスの量(CC)を指す。ハロゲンの使用量が、上記範囲の下限を下回ると、中心部の鉄系針状体の除去が不完全となり、一方上記範囲の上限を上回ると外周部の構造を損なうことがある。

【0065】上記加熱処理又はハロゲンの存在下での加熱処理は、芯部の鉄系針状体が完全に除去されるまで行えばよい。一般には $0.1 \sim 10\text{ 時間}$ 程度、特に $0.5 \sim 2\text{ 時間}$ 程度加熱を行えばよい。場合によっては、芯部の鉄系針状体を一部残した形で加熱を終了してもよい。

【0066】また、酸処理は、二重構造ナノスケール針状物質の芯部の鉄系針状体が鉄であり、カーボンからなる壁部が黒鉛質構造である場合に特に有効であり、二重構造ナノスケール針状物質を塩酸、硫酸、硝酸等の酸に分散、攪拌することにより行う。該酸の濃度としては、特に限定されないが、例えば、 $1 \sim 10\text{ N}$ 程度とするのが好ましい。酸処理に要する時間は、芯部の鉄系針状体が除去されるまでであり、通常 $0.1 \sim 24\text{ 時間}$ 程度である。上記酸の使用量は、過剰量とすればよいが、一般には、二重構造ナノスケール針状物質 $1\text{ 重量部}$ に対して、 $1 \sim 100\text{ 重量部}$ 程度とするのが好ましい。攪拌時の温度条件は、特に制限されないが、一般には、室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度とするのが好ましい。酸処理後は、水洗し、乾燥することにより、鉄系針状体が除去され、カーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材が得られる。

【0067】こうして得られるカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材は、もとの二重構造ナノスケール針状物質の芯部から鉄系針状体が除去されたものであり、なお、直線性の高い構造を有している。その直線性の高さから、得られるカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材は、相互に絡まりあっておらず、有用性が高いものである。

【0068】また、得られるカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材は、直径が $1.5 \sim 100\text{ 0nm}$ 程度、特に $4.0 \sim 12.0\text{ nm}$ 程度であり、直径Dに対する長さLのアスペクト比（ $L/D$ ）は $3 \sim 100$ 程度、特に $5 \sim 60$ 程度である。壁部の厚さは、炭素を鉄

系針状体に堆積させる際の炭素含有化合物の種類、条件等によっても異なるが、一般に0.5~100nm程度、特に5~20nm程度である。

【0069】また壁部を構成する炭素材は、炭素を鉄系針状体に堆積させる際の炭素含有化合物の種類、条件等により構造が異なり、グラファイト構造を有している場合、アモルファス構造を有している場合及びその中間的構造を有している場合がある。例えば、該炭素含有化合物としてベンゼンを使用した場合等は高度に発達したグラファイト構造となり、該炭素含有化合物として脂肪族炭化水素を使用するとアモルファス構造となる傾向がある。

【0070】以上の本発明製造法により得られる二重構造ナノスケール針状物質及びこれから芯部の鉄系針状体を除去してなるカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材は、電子放出材料、徐放剤、摺動材、導電対フィブリル、磁性体、超伝導体、耐摩耗材料、半導体、気体吸蔵材等の用途に適している。

#### 【0071】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明をより一層詳しく説明する。

#### 【0072】実施例1

(1)PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)フィルム20gと塩化鉄3gを磁製ポートに入れ、反応炉内の圧力を5Paとした後、30分を要して500°Cまで昇温し、引き続き500°Cに30分間維持することにより、鉄系ナノスケール針状体を得た。その電子顕微鏡写真を図1として示す。

【0073】図1から明らかなように、本発明の鉄系ナノスケール針状体は、直線性の高いものであることが判る。尚、EDX及びEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy: 電子エネルギー損失分光法)による分析の結果、得られた鉄系ナノスケール針状体がフッ化鉄からなるものであることが確認された。

【0074】尚、図1において示されているスケールは、左端のドットから右端のドットまでの長さが600nmであることを示す。図2及び図3においても同じである。

【0075】(2)上記(1)で鉄系ナノスケール針状体を得た後、炭素含有化合物として、PTFEフィルム10gを反応炉に入れ、反応炉内の圧力を5Paとした後、525°Cまで昇温し、引き続き525°Cに30分間維持した。こうして、鉄系ナノスケール針状体の外周に炭素が堆積した二重構造ナノスケール針状物質を得た。その電子顕微鏡写真を図2に示す。

【0076】図2から明らかなように、本発明の二重構造ナノスケール針状物質は、直線性が高く、相互に絡み合っていないものである。

【0077】(3)上記(2)の方法に従って得られた二重構造ナノスケール針状物質を、5Paの圧力下、850°C

で30分間加熱した。こうして、二重構造ナノスケール針状物質の芯部の鉄系ナノスケール針状体を除去し、ナノスケール直線状中空炭素材を得た。その電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0078】図3から明らかなように、得られたナノスケール直線状中空炭素材は、二重構造ナノスケール針状物質の芯部の鉄系ナノスケール針状体が除去され、外周の炭素材が残留した結果中空となった炭素材であり、直線性が高いことが判る。

【0079】また、X線回折法により分析した結果、得られた二重構造ナノスケール針状物質のチューブ壁部の構造は、アモルファス構造であった。

#### 【0080】実施例2

(1)アルミナ製ポートにFeCl<sub>2</sub>を0.4g、さらにもう一つのアルミナ製ポートにNaFを1.0g採取し、2つのポートを同一炉内にセットし、真空、200°Cで脱気処理を施した。その後、引き続き真空を維持したまま、FeCl<sub>2</sub>側を500°C、NaF側を750°Cに30分維持することにより、ヒーター間の低温部に、直線性の高いFeF<sub>2</sub>の針状ウィスカを得た。

【0081】(2)引き続き、炉全体を500°Cにした後、100CCMのアルゴン流通により400kPaのアルゴン雰囲気とし、500°C、400kPaで100CCMのアルゴン担持飽和ヘキサン(ヘキサン蒸気を飽和させたアルゴン)を炉内に導入することにより、上記FeF<sub>2</sub>針状ウィスカ(約600°C以下では固体)の外周に炭素を堆積させて、芯部としてFeF<sub>2</sub>針状ウィスカを内包したナノスケール直線状中空炭素材(二重構造ナノスケール針状物質)を得た。

【0082】得られた二重構造ナノスケール針状物質は、直線性が高く、相互に絡み合っていないものであった。

【0083】(3)さらに、引き続き800°Cで真空にすることにより、芯部のFeF<sub>2</sub>を除去し、直線性が高く、相互に絡み合っていない外径60nmのナノスケール直線状中空炭素材を得た。

#### 【0084】実施例3

実施例2において炭素源として用いたアルゴン担持飽和ベンゼンに代えてメタンを用いる以外は実施例2と同様にして外径60nmのナノスケール直線状中空炭素材を得た。このものは、直線性が高く、相互に絡み合っていないものであった。

#### 【0085】実施例4

(1)ヒーターを備えた石英管を水平に設置した構成の炉内で、粉末状のFeCl<sub>2</sub> 0.4gを入れ、水素雰囲気下、圧力50kPa、600°Cの条件下で30分間加熱処理した。この加熱処理の間に、FeCl<sub>2</sub>は気相状態となり、水素で還元されると同時に金属鉄となり、ナノスケールの径を有する鉄系針状体が成長した。この鉄系針状体を、EDX(エネルギー分散型蛍光X線分析装置)

置)で分析した結果、鉄の針状結晶であることが判つた。

【0086】(2)引き続き、上記温度及び圧力条件を維持したまま、水素雰囲気をベンゼン雰囲気に変えるために、100CCMのアルゴン担持飽和ベンゼン(ベンゼン蒸気を飽和させ、アルゴンで担持させたガス)を炉内に導入した。反応系をこの条件下に60分間保持することにより、炭素を上記ナノスケール鉄系針状結晶の外周に堆積させ、二重構造ナノスケール針状物質を1.2g得た。

【0087】得られた二重構造ナノスケール針状物質の一部を取り出してTEMで観察したところ、上記(1)で得たナノスケール鉄系針状結晶の周りに炭素が堆積し、複数の層からなるマルチウォールタイプのグラファイト構造のカーボンナノチューブを形成していることが確認された。

【0088】即ち、得られた二重構造ナノスケール針状物質は、上記鉄系針状体からなる芯部と該芯部の外周に形成されたカーボンナノチューブからなる直線性の高い複合体であり、相互に絡まっていないことが確認された。また、該複合体以外の不純物は殆ど観察されなかつた。

【0089】該複合体を走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡にて観察したところ、その直径は、10~30nm程度であり、その長さは1~7μm程度であった。壁部の厚さは、1~5nm程度であった。

【0090】(3)更に、上記(2)で得られた二重構造ナノスケール針状物質を収容している炉内に、5% $\text{C}_{\text{I}_2}/\text{Ar}$ (アルゴンで希釈した塩素:塩素濃度5%)を1000CM入れ、800℃まで昇温速度8℃/分で昇温した。反応時間120分で、芯部の鉄系針状体が除去された中空ナノスケール針状物質(即ち、カーボンナノチューブ)を3mg得た。

【0091】得られたカーボンナノチューブを走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡にて観察したところ、高い直線性を有しており、相互に絡まっておらず、その直

径は、10~30nm程度であり、その長さは1~7μm程度であった。カーボンナノチューブの壁部の厚さは、1~5nm程度であった。

【0092】(4)更に、上記(2)と同様にして得られた二重構造ナノスケール針状物質1.0gを単離し、室温で10N塩酸溶液20mlに3時間分散、攪拌した後、孔径0.2μmのフィルターで沪過、蒸留水洗浄、乾燥処理により、芯部の除去された中空ナノスケール針状物質(即ちカーボンナノチューブ)を5mg得た。

【0093】得られたカーボンナノチューブを走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡にて観察したところ、高い直線性を有しており、相互に絡まっておらず、その直径は、10~30nm程度であり、その長さは1~7μm程度であった。カーボンナノチューブの壁部の厚さは、1~5nm程度であった。

#### 【0094】

【発明の効果】本発明によれば、前記直線性に優れた鉄系針状体の周りに炭素を堆積させるという方法を採用するので、該鉄系針状体を芯部とし、壁部が炭素材料である直線性に優れた二重構造ナノスケール針状物質を選択的に且つ高収率で得ることができる。

【0095】また、この二重構造ナノスケール針状物質を、その芯部の鉄系針状体の融点以上の温度で加熱するか、又は、ハロゲンの存在下で加熱することにより、芯部の鉄系針状体を除去できるので、当初の高い直線性を維持したカーボンナノチューブ等のナノスケール直線状中空炭素材を選択的に且つ高収率で得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の(1)で得られた鉄系針状体の電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1の(2)で得られた二重構造ナノスケール針状物質の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例1の(3)で得られたナノスケール直線状中空炭素材の電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 西田 亮一  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 松井 丈雄  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リ  
サーチパーク 株式会社関西新技術研究所  
内

BEST AVAILABLE COPY